

Síntese e caracterização de líquidos iônicos para uso em eletrólitos baseados no ânion TFSI⁻ e em cátions contendo cadeia lateral com a função éter

Marcelo José Monteiro^{1*} (PG), Fernanda Camilo Bazito (PQ)², Roberto Manuel Torresi (PQ)¹

1 Instituto de Química – Universidade de São Paulo - SP – Brasil

2 Universidade Federal de São Paulo, Campus de Diadema, Diadema - SP – Brasil

*marcelom@iq.usp.br

Palavras Chave: líquidos iônicos, BMMI, TFSI, eletrólitos, Walden.

Introdução

Baterias de íon-lítio são um dos tipos mais populares de baterias, principalmente pela sua alta densidade de carga e por serem recarregáveis. Líquidos iônicos têm sido muito estudados devido às propriedades únicas que apresentam, tais como baixa pressão de vapor, não-flamabilidade, estabilidade térmica. A possibilidade de ter um condutor iônico em estado líquido e estável química e eletroquimicamente fez com que surgissem nos últimos anos vários trabalhos onde se discute a viabilidade do uso dos líquidos iônicos como eletrólitos em baterias recarregáveis de lítio. Líquidos iônicos tais como o [BMMI][TFSI], estão sendo testados, mostrando uma elevada estabilidade química e eletroquímica em células com lítio metálico¹. Porém, a adição de um sal de lítio (LiTFSI) no [BMMI][TFSI], para viabilizar o seu uso como eletrólitos em baterias de íon-lítio, leva a uma redução acentuada da condutividade iônica e do número de transporte de lítio, dificultando o emprego real dessas soluções². A substituição da cadeia lateral alquílica por uma baseada na função éter tem em vista melhorar as propriedades de transporte do RTIL, via complexação do Li⁺ com o oxigênio desta cadeia.

Resultados e Discussão

A síntese destes líquidos iônicos envolve uma etapa de produção de um sal (brometo do cátion pretendido) seguida de troca iônica com outro sal (LiTFSI)³. Os líquidos iônicos sintetizados e caracterizados são os que seguem na figura 1. A caracterização destes líquidos envolve medidas de estabilidade térmica, medidas espectroscópicas, de condutividade, densidade, viscosidade, difusão (utilizando RMN-PGSE) e estabilidade eletroquímica.

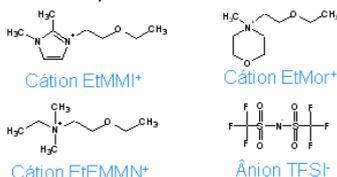


Figura 1. Cátions e ânion dos 3 Li⁺s propostos

O [EtMMI][TFSI] possui uma condutividade 40% maior que a de [BMMI][TFSI], fato que pode ser decorrente de sua menor viscosidade em

relação a este último RTIL. Porém, quando plotam-se os dados da condutividade molar em função da fluidez (1/viscosidade), o Gráfico de Walden, conseguimos obter algumas informações importantes. Se o aumento da condutividade fosse apenas consequência da diminuição da viscosidade, teríamos que a inclinação da representação de Walden seria a mesma para os dois RTIL's. O fato da inclinação para [EtMMI][TFSI] ser diferente, indica que a cadeia etérea adiciona alguma modificação estrutural nestes sistemas, modificando o transporte de cargas não somente em função da fluidez.

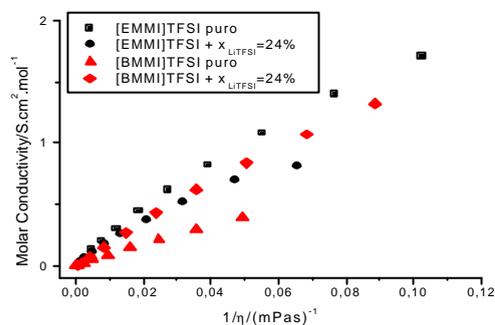


Figura 2. Gráfico de Walden

Conclusões

Novos líquidos iônicos estão sendo sintetizados e caracterizados. Medidas experimentais mostram a cadeia etérea contribui para o aumento da condutividade não apenas através do aumento da fluidez, mas promovendo uma nova estruturação do material.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CAPES e CNPq pelas bolsas e financiamento da pesquisa.

¹ Bazito, F. C. C.; Kawano, Y.; Torresi, R M.; *Electrochimica Acta*. 2007, 52 (23), 6427.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Monteiro, M. J.; Bazito, F. C. C.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M.J. *Phys. Chem B.* **2007**, doi: 10.1021/jp077026y

³ Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Nakagawa, H.; Nukuda, T.; Price, W. *S.J. Phys. Chem B.* **2004**, *108*, 19527.